

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОФІЗИКИ І РАДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Перекрестов Вячеслав Іванович

УДК 539.231.793.72:001.891.573

СЕЛЕКТИВНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ЗНИЖЕНИХ КОЕФІЦІЄНТАХ КОНДЕНСАЦІЇ

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків-2006

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант:

Заслужений діяч науки і техніки України, доктор фізико-математичних наук, професор
Олемської Олександр Іванович, зав. кафедри Сумського державного університету.

Офіційні опоненти:

- 1 Доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Тюрін Юрій Миколайович, Інститут електрозварювання ім. Е.О. Патона НАН України, провідний науковий співробітник.
2. Доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Татаренко Валентин Андрійович, Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, провідний науковий співробітник.
3. . Доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Мацевітій Володимир Михайлович, Інститут проблем машинобудування ім. А.М.Підгорного НАН України, провідний науковий співробітник.

Провідна установа:

Національний технічний університет України "КПІ" МОН України (кафедра загальної та експериментальної фізики), м.Київ.

Захист відбудеться "29" травня 2006 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 при Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61103, м.Харків, вул.Гамарника, 2, корпус У-3, НТУ "ХПІ", ауд.204.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61024, м.Харків, вул. Гуданова, 13. Відзиви про автореферат можна надсилати за адресою: 61002, м.Харків, вул.Чернишевського, 28, а/с 8812.

Автореферат розісланий "26" квітня 2006 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01

О.С. Молев

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У переважній більшості технологічних задач щодо формування вакуумних конденсатів із тими чи іншими фізичними властивостями вирішуються проблеми селективності, що викликані необхідністю вибору з можливої різноманітності структурно-фазових станів необхідного оптимального варіанта. На сьогодні формування високопоруватих тривимірних наноструктур (наприклад, поруватого кремнію) в основному базується на хімічному травленні попередніх кристалів. Як показали проведені у роботі дослідження, в умовах конденсації з малими коефіцієнтами ($\sim 0.07-0.01$) відбувається поетомне "будівництво" мікро- і наноструктур різної "архітектури", наприклад, у вигляді слабко зв'язаних один з одним кристалів, стопчастих або тривимірних лабіринтових шарів. Подібного виду конденсати можуть використовуватися як різні наноструктури, а також елементи сенсорної техніки, ультратонкі фільтри, каталізатори і т.д. Поряд з цим систематизовані результати досліджень, пов'язані з конденсацією поблизу фазової рівноваги у системі пара-конденсат, віссутні, що визначає цей науковий напрям як достатньо перспективну нанотехнологію.

У сферах мікроелектроніки та машинобудування важливе місце займають технології з нанесення надтвердих, хімічно стійких та структурно досконалих шарів, отримання яких неможливе без всебічного вивчення процесів фазової селективності, пов'язаної з хімічним складом конденсату, а також умовами переходу речовини в конденсований стан. Розпилюючи за допомогою низькотемпературної плазми складені мішені різної геометричної конфігурації в умовах високочистого інертного середовища і малих коефіцієнтів конденсації, можна ефективно керувати хімічним складом карбідів перехідних металів, отримуючи при цьому широкий спектр фізичних властивостей. Разом з цим, не зважаючи на очевидну актуальність подібних досліджень, відповідні до цього наукового напрямку літературні дані практично відсутні.

Без всебічного вивчення фазової селективності неможливо створювати нові технології з одержання алмазоподібних або алмазних шарів, що на даний час усе більш широко використовуються в машинобудуванні та мікроелектроніці. У цьому зв'язку особливий інтерес становлять дослідження процесів селективності при опроміненні ростової поверхні потоком заряджених часток з одночасним введенням до складу конденсату незначної кількості стимулюючих алмазоутворення домішок у вигляді металів. Крім цього, об'єднання просторово розподіленої і фазової селективностей нарощування конденсату створює передумови для формування окремих кристалів алмазу в термодинамічно нерівноважних умовах, що також становить значний інтерес з наукової та практичної точок зору.

Таким чином, всебічне вивчення процесів селективності, а також установа їх взаємозв'язку з умовами малих коефіцієнтів стаціонарної конденсації становлять достатньо перспективний науковий напрям.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана на кафедрі фізичної електроніки Сумського державного університету при підтримці Міністерства освіти і науки України в рамках проекту 0100U003221 "Дослідження процесів карбідизації титану і вольфраму в залежності від хімічного складу і технологічних параметрів розпилення низькотемпературною плазмою металів і вуглецю".

Мета і задачі досліджень

Метою роботи є вивчення і систематизація проявів фазової і просторово розподіленої селективностей, залежних від хімічного складу стаціонарних осаджуваних потоків і умов, наближених до стимульованої фазової рівноваги системи пара-конденсат.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **основні задачі**:

- Створити вакуумні умови з мінімальними парціальними тисками залишкових хімічно активних газів ($\sim 10^{-6}-10^{-8}$ Па), що дозволяють, за необхідності, одержувати бездомішкові шари в умовах, наближених до фазової рівноваги у системі пара-конденсат.
- Створити математичну модель, за допомогою якої можна робити розрахунки хімічного складу і товщинного розподілу конденсату на підкладці залежно від усіх геометричних характеристик систем розпилення, а також розподілу іонного пучка над поверхнею мішені, що розпилюється.

- Вивчити селективні процеси при структуроутворенні конденсатів слабкопересичених парів металів, що мають суттєво різні температури плавлення, коефіцієнти іонного розпилення, тиск насичених парів і типи кристалічних ґраток.

- Створити новий клас іонних розпилювачів, що підсилюють при стаціонарному формуванні конденсатів селективні процеси за рахунок впливу на ростову поверхню досить інтенсивних стаціонарних потоків електронів та іонів.

- Вивчити закономірності прояву фазової і просторово розподіленої селективностей при формуванні конденсатів системи Ti-C залежно від їх хімічного складу і умов малих коефіцієнтів конденсації титановуглецевих парів.

- Вивчити вплив на процес алмазоутворення малих концентрацій титану, а також опромінення ростової поверхні стаціонарним потоком електронів.

- Дослідити прояв фазової селективності залежно від умов переходу титану в конденсований стан і при використанні за робочий газ атмосферу повітря.

- Вивчити можливість об'єднання фазової й просторово розподіленої селективностей як передумову одержання окремих мікрокристалів алмазу.

- Дослідити прояв селективних процесів в умовах знижених коефіцієнтів стаціонарної конденсації металів і вуглецю на межі поділу плазма-ростова поверхня.

Об'єкт досліджень-процес стаціонарного переходу речовин в конденсований стан в умовах, близьких до фазової рівноваги системи пара-конденсат, а також за наявності флуктуацій пересичення над ростовою поверхнею.

Предмет досліджень -фазова та просторово розподілена селективності, залежні від хімічних складів конденсатів і умов формування шарів Ti, Cr, Al, Cu, Ni, Ta, Fe, W, C та деяких їх сполук при знижених коефіцієнтах конденсації.

Методи досліджень. Комплексне дослідження зазначених вище конденсатів проводилося за допомогою просвічувальної і растрової електронної мікроскопії (ПЕМ і РЕМ), дифракції електронів, енергодисперсійного аналізу, рамановської спектроскопії, рентгенофазового аналізу, зворотного резерфордівського розсіювання, а також вивчення деяких електрофізичних і фізико-механічних властивостей.

Наукова новизна отриманих результатів. Серед нових результатів, представлених у дисертації, можна виділити такі:

1. Експериментально встановлено, що при дії на ростову поверхню потоками іонів, атомів і електронів з енергіями, які не перевищують граничну енергію розпилення осаджуваного матеріалу, можна знизити коефіцієнт конденсації до 0.01-0.07 і тим самим стимулювати прояв різноманітних селективних процесів.

2. Створена математична модель, що дозволяє робити розрахунки радіального розподілу товщини й хімічного складу шарів на підкладках залежно від розподілу іонного пучка над поверхнею складеної мішені та геометричних характеристик розпилювальних систем на базі магнетронного розпилювача.

3. Створено новий клас іонних розпилювачів, за допомогою яких можна формувати шари з різною "архітектурою" в умовах знижених коефіцієнтів конденсації речовини.

4. Уперше визначені закономірності прояву селективних процесів при стаціонарному осадженні у високочистому інертному середовищі парів Ti, Cr, Cu і Al з гранично низьким пересиченням.

5. Уперше вивчені закономірності зміни фазового стану і структури конденсатів системи Ti-C залежно від їх хімічного складу і ступеня пересиченості парів, що конденсуються.

6. При конденсації титановуглецевих парів із гранично низьким пересиченням і відповідним хімічним складом уперше синтезовані карбідна метастабільна фаза у вигляді TiC₂ і алмазна фаза.

7. Оптимізовані параметри перехідного розвантажувального композиту у вигляді системи Cr-C-Ti на межі поділу підкладка- шар TiC_{1-x}.

8. Установлені закономірності селективного утворення сполук Ti при його осадженні з малими коефіцієнтами конденсації в розрідженій атмосфері повітря.

9. Вивчена можливість інтенсифікації процесу алмазоутворення при опроміненні потоком електронів ростової поверхні і введенні в конденсат малих концентрацій Ti.

10. Уперше досліджені закономірності прояву фазової і просторово розподіленої селективностей утворення різних алотропів вуглецю на межі поділу плазма-конденсат.

11. Уперше вивчені прояви просторово розподіленої селективності в умовах стаціонарної конденсації металів всередині пустотілого катода.

На підставі узагальнення отриманих результатів можна виділити новий науковий напрямок - **Селективні процеси при знижених коефіцієнтах конденсації.**

Практична цінність отриманих результатів

1. Експериментально встановлена можливість ефективного керування процесом структуроутворення конденсатів при дії на поверхню росту потоком часток з енергіями, що не перевищують порогову енергію розпилення сконденсованого матеріалу.

2. Розроблено математичну модель, за допомогою якої можна встановити взаємозв'язок між геометричними характеристиками магнетронної розпилювальної системи із двокомпонентними плоскими метал-вуглецевими мішенями й радіальним розподілом на підкладці товщини і хімічного складу конденсату, що істотно спрощує одержання шарів із необхідними фазовим станом і фізико-механічними властивостями.

3. Оптимізовані технологічні параметри, необхідні для одержання надтвердих та епітаксійних шарів TiC, при іонному розпиленні складеної титановуглецевої мішені у високочистому інертному середовищі.

4. На межі поділу підкладка-шар TiC_{1-x} проведено оптимізацію структури розвантажувального композиту системи Cr-Ti-C, що дозволяє мінімізувати відшаровування надтвердого шару від підкладки.

5. Створено новий іонний розпилювач на основі магнетронної системи з використанням осадження зворотних дифузійних потоків.

6. Прояв просторово розподіленої селективності при конденсації парів із гранично низьким пересиченням дозволив сформувати на базі металів тривимірні лабіринтові шари, що розширює можливості нанотехнологій і дозволяє створювати елементи сенсорної техніки.

7. Створені і запатентовані іонні розпилювачі, що дозволяють в умовах, наближених до фазової рівноваги в системі пара-конденсат, формувати шари металів, вуглецю й інших матеріалів із різними "архітектурою" (високопоруваті шари й різні стовпчасті структури) і фазовим станом, які можуть бути використані як ультратонкі фільтри, адсорбенти, каталізатори і т.д.

8. Використовуючи конденсацію слабкопересичених титановуглецевих парів у високочистому інертному середовищі, синтезовано метастабільну стосовно алмазної фази сполуку у вигляді TiC_2 , що розширює можливості одержання алмазного стану.

9. На основі пустотілого катода та схрещених електричних і магнітних полів створений і запатентований пристрій, у якому при формуванні шарів відбувається опромінення ростової поверхні інтенсивним потоком електронів, що разом із наявністю в конденсаті незначної кількості Ti стимулює селективність алмазоутворення.

10. Використовуючи опромінення інтенсивним потоком електронів поверхні росту і стаціонарний перехід Ti у конденсований стан у розрідженій атмосфері повітря, отримані шари рутилу й анатазу, що можуть бути використані як фотокаталізатори.

Особистий внесок автора. Планування експерименту, а також основні ідеї й положення, які викладені у роботі, належать авторові. Практично в повному обсязі автором були виконані експерименти, пов'язані із проведенням електронно-мікроскопічних досліджень, а також більша частина експериментів щодо одержання конденсатів. Роботу, пов'язану зі створенням математичних моделей й виконанням обчислень, проведено при безпосередньому керівництві автора. Наведені у списку роботи статті і описи винаходів в переважній більшості написані автором самостійно. Виняток складають [6-8,15,17,23], що були написані разом зі співавторами.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були повідомлені на таких конференціях: Третій Міжнародній конференції "MPSL-1999" (Суми, Україна, 1999); Восьмий Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок "МКФТП-III" (Івано-Франківськ, Україна, 2001); Четвертій Міжнародній конференції "MPSL-2001" (Феодосія, Україна, 2001); Четвертому Міжнародному симпозіумі "Тонкі плівки в електроніці" (Харків,

Україна, 2001); Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок “МКФТТП-IX” (Івано-Франківськ, Україна, 2003); Міжнародній науково-технічній конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-1) (Одеса, Україна, 2004); Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок “МКФТТП-X” (Івано-Франківськ, Україна, 2005).

Публікації. Основний зміст дисертації опубліковано у 22 статтях, 6 патентах України, 10 тезах доповідей, представлених у збірниках міжнародних конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків і списку використаної літератури з 249 найменувань. Повний обсяг роботи складає 323 сторінок, враховуючи 145 рисунки і 13 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** на основі короткого аналізу механізмів структуроутворення конденсатів визначене місце роботи серед інших науково-технологічних напрямків, пов'язаних із переходом речовини в конденсований стан, а також відображені особистий внесок здобувача, мета та задачі досліджень, їх практичне значення та новизна.

У **першому розділі** (літературному огляді) розглянуто різні види й форми переходу речовини в конденсований стан, умови прояву фазової селективності при формуванні вуглецевих шарів, а також шарів у вигляді монокарбиду титану. На основі узагальнень літературних даних були зроблені висновки про те, що на сьогодні відсутні літературні дані стосовно одержання алмазоподібних конденсатів із використанням як каталізаторів малих концентрацій Ti, а також літературні дані щодо формування конденсатів системи Ti-C в стаціонарних умовах при знижених коефіцієнтах конденсації та з широким контрольованим спектром хімічних складів. Відсутні також літературні дані щодо формування конденсатів з різною "архітектурою" (шарів слабкозв'язаних об'ємних нанокристалів, тривимірних лабіринтових шарів і т.д.) в умовах, наближених до фазової рівноваги у системі пара-конденсат.

У **другому розділі** розглянуті переваги та можливості використаних у роботі багатоманетронних систем. Так, комплектація однієї вакуумної камери трьома планарними манетронними розпилювальними системами (MPC) на постійному струмі дозволила проводити стаціонарну конденсацію

Рис.1. Триманетронна розпилювальна система (а) і структура складеної мішені (б): 1 - манетронні розпилювачі; 2 - мас-аналізатор; 3 - клапан, що з'єднує камеру з системою відкачки; 4 - підкладкотримач з нагрівачем; 5 - заслінка; 6 - екран-перегородка; 7 - іонізаційний датчик тиску; 8 - клапан, що з'єднує камеру і канал попередньої відкачки

надслабких парових потоків металів і системи Ti-C у високочистому Ar, розпилюючи одним ізольованим MPC метал або вуглецево-титанову складену мішень, а двома іншими бічними манетронами–титан (див. рис. 1), що зменшувало парціальний тиск хімічно активних залишкових газів до $10^{-6} - 8 \cdot 10^{-8}$ Па [1].

На основі ефекту пустотілого катода і з використанням схрещених електричних і магнітних полів та зворотних дифузійних потоків були розроблені розпилювальні пристрої (див. рис. 2 а, б, в), які в подальшому були використані для реалізації стаціонарної конденсації в умовах, наближених до фазової рівноваги у системі пара-конденсат. Той чи інший пристрій монтувався у вакуумну камеру на місце верхнього манетрона (див. рис. 1 а).

Рис. 2. Розпилювальні пристрої для конденсації всередині пустотілого катода при опроміненні поверхні росту іонами [23] (а), для отримання конденсатів при інтенсивному опроміненні ростової поверхні потоком електронів [24] (б) і для формування шарів при осадженні зворотних дифузійних потоків [21] (в): 1- магнітна система; 2- водоохолоджувальний підкладкотримач; 3- частина катода, що розпилюється; 4- підкладка; 5- заслінка; 6- корпус катода; 7- корпус анода; 8- магнітопровід

Загальною характеристикою розпилювальних пристроїв є опромінення ростової поверхні потоками іонів або електронів, які збільшуються пропорційно підведеній до розпилювача потужності. Це стимулює перехід адатомів у парову фазу і тим самим наближує систему пар-конденсат до рівноваги. Подібні розпилювальні системи були названі самоузгодженими.

У **третьому розділі** вивчені етапи зародження конденсатів і особливості подальшого формування двовимірних острівцевих шарів, а також їх перехід до тривимірної системи нанокристалів при конденсації парів Ti, Al, Cr і Cu з надслабким пересиченням.

На основі теорії малих зародків Уолтона і Родіна було встановлено, що при осадженні надслабких парових потоків відбувається перехід до одноатомних критичних зародків, тобто спостерігається поатомна конденсація виключно при реалізації значних енергій зв'язків з поверхнею підкладки. При цьому просторово розподілена та фазова селективності визначалися низькими коефіцієнтами конденсації ($\sim 0,25-0,5$), малою щільністю центрів активного росту та відсутністю вторинного зародкоутворення.

Наднизькі парові потоки були отримані у високочистому інертному середовищі при використанні розпилювальної системи, поданої на рис. 1а, а також потужностей основного розпилювача того чи іншого металу 2-5 Вт. Спектр досліджених металів визначався з урахуванням суттєвого розходження їх кристалічних структур, температур плавлення та інших параметрів.

Вивчення селективних процесів при зародженні і рості конденсатів Ti [2] показали, що у випадку гранично низьких швидкостей нарощування шарів ($R \sim 0,015$ нм/с) при температурі конденсації (T_k) 350°C початкова стадія формування шарів Ti відбувалася у вигляді метастабільної аморфної фази (АФ). При цьому в усіх випадках при досить малих товщинах плівок ($d \sim 4$ нм) нерівноважність АФ сягала критичного значення, що було поштовхом до початку її кристалізації в ГПУ-гратку α -Ti. Встановлено, що перехід АФ \rightarrow α -Ti відбувається у вигляді зародження кристалів α -Ti, які у процесі подальшої конденсації повільно збільшують свої розміри, що свідчить про досить високу стабільність АФ і важливу роль у рості кристалів дифузійних потоків, орієнтованих в напрямку АФ \rightarrow кристал. При подальшому нарощуванні шару відбувається перехід до тривимірної лабіринтової структури (рис. 3 а) довільно орієнтованих об'ємних кристалів α -Ti. Відзначається, що знижений ступінь пересичення парів Ti призводить до селективної конденсації на мікроступенях та інших поверхневих дефектах (001) NaCl. Згодом більш стовщені ділянки АФ кристалізуються з випередженням у часі, створюючи нерегулярні центри більш інтенсивної конденсації Ti. Подібний самопідсилювальний ефект декорування дозволяє спостерігати його прояв на пізніх етапах росту плівок.

Показано, що збільшення R до відносно великих значень (3,5 нм/с) або зниження T_k при максимально можливому збереженні інших технологічних параметрів одержання шарів істотно знижує ефективність утворення АФ, а структуроутворення конденсатів відбувається згідно з механізмом Фольмера-Вебера [2].

На підставі експериментальних даних побудована діаграма переходу АФ \rightarrow α -Ti, в якій зафіксовано аномальне звуження області існування аморфної фази+кристал з підвищенням R .

Перехід АФ \rightarrow α -Ti і відповідне проростання кристалічних включень до (001) NaCl та рекристалізаційні процеси породжують добре виражену текстуру. При цьому переважні напрямки росту можна отримати, обертаючи ГПУ-гратку α -Ti відносно $[10.0]$, якщо $[10.0]$ α -Ti \parallel $[100]$ NaCl. Це пов'язано з тим, що ступінь сумісності двох ґраток при з'єднанні $[10.0]$ α -Ti і $[100]$ NaCl найвищий. При високих R або низьких T_k найбільш вагомо представлена текстура, при якій $(03\bar{3}5)_{\alpha\text{-Ti}} \parallel (001)_{\text{NaCl}}$.

Рис. 3. Мікроструктура шарів Ti при $R=0,028$ нм/с і $T_k=350^\circ\text{C}$ (а–ПЕМ-дослідження), шарів Cr (б) при $T_k=380-420^\circ\text{C}$, шарів Al (в–ПЕМ-дослідження, г–РЕМ-дослідження) і міді (д)

У роботі встановлено, що прояв селективних процесів значною мірою залежить від енергії атомів, що конденсуються [3,4]. Так, одержання шарів Cr у випадку конденсації атомів з низькими енергіями, тобто при малих напругах розряду ($U=32\text{В}$), приводить до утворення шарів слабкозв'язаних один з одним об'ємних нанокристалів без ознак наявності АФ [4]. Оскільки ця серія

експериментів проводилася при підвищеному тиску ($P_{Ag}=10$ Па), внаслідок дифузійного руху розпиленних атомів їх енергії біля поверхні росту вирівнювалися і значно знижувалися (приблизно на 90%). Відсутність АФ приводила до появи текстур, при яких $(012)_{Cr} || (001)_{KCl}$ і $(001)_{Cr} || (001)_{KCl}$. Зростання об'ємності кристалів при збільшенні P_{Ag} свідчить про посилення об'ємного дифузійного поля поблизу ростової поверхні, що визначає ріст об'ємних кристалів згідно з правилом Кюрі-Вульфа.

При підвищенні енергії атомів, що конденсуються, шляхом зниження P_{Ag} до 0,6-1,2 Па та підвищення U до 70 ($R=0,015$ нм/с, а T_k сягає 420°C) початковий етап росту плівок відбувався у вигляді АФ, на якій при подальшій конденсації зароджувалися кристали з ОЦК-граткою Cr. Через подальшу конденсацію при незмінних технологічних параметрах відбувається утворення ажурної тривимірної структури (рис. 3 б).

З метою виділення з парового потоку найбільш високоенергетичних атомів Cr між підкладкою і мішенню устанавлювалися дві, розміщені впродовж однієї осі, металеві діафрагми [3], що дозволяло реалізувати наднизькі швидкості нарощування плівки ($R\sim 0,015$ нм/с) при відносно високих напругах розряду ($U\sim 500$ В). На етапі зародження шарів, осаджених з використанням діафрагм, і при $T_k\sim 380-420^\circ\text{C}$ відбувається найбільш ефективно утворення АФ.

Виявлене підвищення аморфізації з ростом енергії атомів, що конденсуються, перш за все пов'язане з тим, що досить рухомі і відповідно слабкозв'язані з поверхнею підкладки атоми, які при своєму об'єднанні здатні утворювати надкритичні кристалічні зародки, при високих T_k і малих R реєпаруються, а високоенергетичні атоми, взаємодіючи з поверхнею підкладки, утворюють розупорядкований перехідний шар. Надалі цей шар є основою для "псевдоморфного" росту АФ. Разом з тим у міру нарощування АФ підсилюються поверхнева й об'ємна самодифузії, які є передумовами для утворення на поверхні росту кристалічних включень. Нестійкість АФ з підвищенням її товщини частково визначається зміною умов фазової рівноваги, що обумовлена зменшенням внеску поверхневої енергії в загальний енергетичний баланс.

Встановлено, що при переході до конденсації більш пересичених парів Cr за рахунок зниження T_k або зростання R визначають поступовий перехід до високотекстурованого росту досить тонких суцільних високотекстурованих плівок Cr.

При осадженні Cr на вакуумних відколах KCl та використуванні значень технологічних параметрів утворення АФ зафіксувати наявність АФ не вдалося, що свідчить про важливу роль у стабілізації АФ адсорбованих на повітряних відколах домішок.

Показано [3,4], що наявність у конденсаті необхідної кількості домішок є лише однією з необхідних умов аморфізації. Так, максимальне підвищення енергії атомів, що конденсуються, при застосуванні діафрагм приводить до аморфізації без наявності домішкової фази, а у випадку низьких енергій атомів, що конденсуються, відбувається одночасне утворення аморфної фази і Cr_3O .

При $T_k\sim 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{пл}}\sim 8\cdot 10^{-8}$ Па, $P_{Ag}=9$ Па і $R\sim 0,02$ нм/с був отриманий шар об'ємних нанокристалів Al (рис. 3 в, г) як результат виконання правила Кюрі-Вульфа [5]. При цьому через те, що $T_k > (2/3)T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавлення Al), зародження конденсату відбувалося за механізмом пара→рідка фаза→кристал (П→РФ→К). Це підтверджується об'ємною формою кристалів і відсутністю якого-небудь орієнтуючого впливу з боку (001) KCl (див. рис. 5 а). Такий варіант росту можливий за умови, коли контактний крайовий кут (θ) істотно перевищує $\pi/2$.

У роботі [5] показано, що зрив механізму конденсації Al П→РФ→К відбувається при зниженні T_k до $400 - 420^\circ\text{C}$, а також збереженні всіх інших технологічних параметрів попереднього експерименту. При цьому ріст острівців за механізмом пар→кристал (П→К) на початковому етапі переважно відбувається у площині підкладки, а зниження θ приводить до прояву текстури. У міру росту острівців за час t_o до їх взаємного контакту утворюється шар, що при відділенні від підкладки не розпадається на частини. При зниженні T_k від 500 до 400°C t_o зростає від 20 до 110 хвилин, а чотиригодинна тривалість технологічного процесу при $T_k=400^\circ\text{C}$ призводить до утворення шару слабкозв'язаних один з одним об'ємних кристалів [5]. Встановлено, що при подальшому зниженні T_k час заростання поступово зменшується, а тенденція до утворення майже суцільного кристалічного

шару Al підсилюється. Так, при відносно низьких T_k ($\sim 120^\circ\text{C}$) посилення росту кристалів у площині підкладки стимулює формування суцільного кристалічного шару вже через 6-8 хвилин безперервного осадження. Поряд з цим підсилюється орієнтуючий вплив (001) KCl, що приводить до утворення текстури із співвідношенням $(001)_{\text{Al}} \parallel (001)_{\text{KCl}}$.

Беручи до уваги t_o , на основі [5] розрахована залежність $\theta(T_k)$, з якої можна зробити висновок про те, що при збільшенні T_k від 120 до 500°C θ зростає від 25 до 110° . Це підтверджує зроблені вище висновки.

Експериментально доведено, що зрив механізму зародження конденсату Al $\text{P} \rightarrow \text{RF} \rightarrow \text{K}$ відбувається також при зниженні P_{Ar} до 3-0,8 Па ($T_k=500^\circ\text{C}$, а $P_{\text{пн}} = 8 \cdot 10^{-8}$ Па). При цьому, як і у випадку осадження шарів Ti та Cr, таке зниження P_{Ar} сприяє утворенню на етапі зародження конденсату АФ. У міру збільшення товщини суцільної аморфної плівки (приблизно до 3-5 нм) підсилюється її нерівноважність, що приводить до переходу АФ \rightarrow кристал за викладеним вище механізмом.

Показано, що утворення аморфної фази відбувається за умови, коли енергія зв'язку домішковий атом- атом металу вища, ніж енергія зв'язку між атомами металу, оскільки у протилежному разі підвищена дифузія домішкових атомів на ростову поверхню, а також їх подальше реєпарування будуть приводити до самоочищення плівки. Саме з цих причин конденсати міді, навіть при підвищених тисках залишкових газів, не мають АФ. Разом з тим за умов знижених коефіцієнтів конденсації Cu ($T_k \sim 450^\circ\text{C}$, $P_{\text{Ar}}=9$ Па і $R \sim 0,015$ нм/с) були отримані наноструктури у вигляді тривимірних лабіринтових шарів (див.рис. 3 д).

У роботі встановлено, що сигналом до утворення тривимірної системи кристалів Ti, Cr, Al і Cu є зрощення острівців базового двовимірного шару, що обумовлює появу границь зерен, які є місцями найбільш рівноважного зародження нових, довільно орієнтованих кристалів [6].

У **четвертому розділі** роботи викладені результати досліджень проявів селективних процесів в умовах зниження коефіцієнтів стаціонарної конденсації Ni, Cu, Al, Ta і C [7-9] до 0,01-0,07 за допомогою самоузгоджених розпилювальних пристроїв (див. рис. 2). Важливою особливістю формування конденсатів за допомогою цих систем є використання катода як підкладкотримача і відповідно взаємодія плазми з ростовою поверхнею. У цьому випадку активність центрів росту значною мірою визначається флуктуаціями напруженості електричного поля (E_e) безпосередньо над ростовою поверхнею, тобто структуроутворення конденсатів визначають флуктуації E_e і наближеність до рівноваги системи пара-конденсат. При цьому пересичення у вигляді різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$ можна представити через відхилення тиску ΔP і температури ΔT від їх рівноважних значень у такому вигляді:

$$\Delta\mu = (\Omega_n - \Omega_k)\Delta P + (s_n - s_k)\Delta T \quad (1)$$

де Ω_n і Ω_k -питомі об'єми відповідно на один атом пари і кристала;

s_n і s_k – ентропії відповідно пари і конденсату.

Флуктуації E_e над поверхнею росту і відповідний їм перерозподіл іонних (осаджуваних) потоків може підвищити ΔP та знизити ΔT . У зв'язку з цим для локальної частини ростової поверхні слід зазначити такі можливі варіанти:

1. за рахунок від'ємного ΔT від'ємне також і $\Delta\mu$, тобто пара перегріта і конденсація відсутня;
2. самоузгоджена зміна ΔP і ΔT практично не змінює $\Delta\mu$, що визначає стаціонарне формування структурних елементів;

3. значне підвищення ΔP при малих змінах ΔT визначає значне пересичення пари і появу багатоатомних критичних зародків, що формує полікристалічну структуру елементів конденсату.

В усіх випадках під дією іонів нарощуваний шар розігрівався до необхідної для даного експерименту температури й піддавався реєпаруванню або повторному розпиленню атомів, які, переходячи у стан плазми, знову осаджувалися, причому в останньому випадку "кільцевий" характер руху конкретного атома повторювався багаторазово до того часу, поки енергія зв'язку адатом-ростова поверхня буде достатньою. Отже, якщо при конденсації високпересичених парів без опромінення ростової поверхні зарядженими частками структуроутворення визначається колективними процесами в термодинамічній системі пара-конденсат, то за умов значно знижених

коефіцієнтів конденсації пріоритетним стає встановлення окремим адатомом з ростовою поверхнею досить міцних хімічних зв'язків.

Доведено, що при переході до речовин з більш високими коефіцієнтами іонного розпилення (K_i), а також з більш низькими граничними енергіями розпилення (E_p), температурами плавлення ($T_{пл}$) та температурами (T_p), які відповідають рівноважному тиску 10^{-2} Па, відбувається посилення прояву просторово розподіленого росту конденсату. У зв'язку з цим був введений кореляційний коефіцієнт $\alpha=1,6 \cdot 10^{-11} K_i/T_p E_p T_p$, який і визначив спектр досліджених речовин за їх різною схильністю до селективних процесів.

Через рекордно низьке значення кореляційного коефіцієнта для вуглецю ($\alpha=0,015 \text{ Дж}^{-1}\text{К}^{-2}$) прояв селективних процесів досягався за допомогою його високотемпературної конденсації ($T_k \sim 1500-1600^\circ\text{C}$) у графітовому катоді зі зменшеним об'ємом [7]. При цьому потік конденсованого вуглецю формувався за допомогою дисоціації під дією розряду парів ацетону, тиск яких у вакуумній камері становив ~ 3000 Па.

Встановлено, що закономірності структуроутворення шарів вуглецю при зменшенні діаметра вхідного отвору (D) пустотілого катода від $0,9L$ до $0,5L$ (L -внутрішній діаметр циліндричного катода) полягають в поступовому переході від тривимірної ажурної до стовпчастої структури графіту з подальшим переходом до утворення тривимірних лабіринтових шарів чаюїту [7] (див. рис. 4 а, б, в).

Рис. 4. Мікроструктура конденсатів вуглецю
(а- $D=0,7L$, б- $D=0,54L$, в- $D=0,5L$)

Показано, що зміна фазової та просторово розподіленої селективностей при зменшенні D обумовлена відповідним зменшенням E_e безпосередньо над ростовою поверхнею. При цьому надмірне локальне посилення E_e приводить до появи ажурної структури на верхніх частинах стовпців (див. рис. 6 а). Як показав рентгенофазовий аналіз, у випадку осадження на танталові підкладки стовпці складаються з гексагонального текстурованого графіту, під яким перебуває досить твердий шар, що має ГЦК-гратку $\text{TaC}_{0,7}$ [7].

При зменшенні D до $0,5L$ реалізується мінімальний вплив E_e , тобто перехід від стовпчастої структури графіту до лабіринтової структури чаюїту (див. рис. 4 б, в) за своєю суттю є наслідком зміни польової селективності на структурну.

Показано, що найбільш важливу роль у формуванні металевих конденсатів відіграє співвідношення осаджуваного потоку атомів металу і потоку іонів, що взаємодіє з ростовою поверхнею. Співвідношення цих потоків змінювалося завдяки підведенню до розпилювача різної потужності (P_w), а також розміщенням всередині пустотілого катода підкладкотримачів, які змінюють E_e над ростовою поверхнею.

Встановлено, що незалежно від P_w і при використанні розпилювача у вигляді, поданому на рис. 2 а, формуються відносно великі (до 180 мкм) монокристали Ta тільки на локальних ділянках вольфрамівих підкладок, що визначається осадженням досить слабкого потоку Ta і досить інтенсивним іонним опроміненням ростової поверхні. Зміна співвідношення цих двох потоків на користь осаджуваного зменшує прояв просторово розподіленої селективності і відповідно сприяє формуванню конденсату зі стовпчастою структурою (див. рис. 5 а) на всій поверхні підкладки. При подальшому зменшенні E_e відбувається перехід від проявів польової селективності до формування тривимірних лабіринтових шарів (див. рис. 5 б) [7].

Рис. 5. Мікроструктура конденсатів Ta (а, б- $T_k=1050^\circ\text{C}$)
і Ni (в, г- $T_k=700^\circ\text{C}$)

Розпилення нікелю за допомогою пристрою на базі пустотілого катода нічим не відрізняється від розпилення немагнітних речовин. При цьому, з огляду на більш високі значення кореляційного коефіцієнта ($\alpha=1,5 \text{ Дж}^{-1}\text{К}^{-2}$), Ni розпилювався при потужності, що менша від потужності розпилення Ta приблизно на 50% . Встановлено, що зменшення E_e і осаджуваного потоку приводять до

переходу від формування конденсатів Ni у вигляді стовпчастої структури монокристалів до утворення тривимірних лабіринтових шарів (див. рис. 5 в, г).

На відміну від Ta і Ni механізми структуроутворення шарів Al більш чутливі до P_w [7]. Цей факт пояснюється легкістю розігріву поверхні розпилення Al до температури, що перевищує $2/3 T_{пл}$. За цих температурних умов спостерігається ріст коефіцієнта розпилення $\sim \exp(T)$ (T -температура розпилення Al), що істотно підсилює конденсований потік і відповідно робить більш ефективним об'ємне дифузійне поле (ОДП). При цьому досить високий для Al кореляційний коефіцієнт ($\alpha=3,34 \text{ Дж}^{-1}\text{К}^{-2}$) і відносно мале значення атомної маси сприяють тому, що практично в будь-якому місці внутрішньої поверхні розпилювача формуються більш статистично однорідні шари з елементами структурної селективності. Так, завдяки високій концентрації Al в плазмі навіть при малому значенні E_e формуються шари у вигляді монокристалічних стовпців. При цьому за рахунок двійкування монокристали можуть змінювати напрямок свого росту (див. рис. 6 а). Разом з тим поступове зменшення конденсованого потоку приводить до утворення лабіринтових шарів (див. рис. 6 б), а подальше підвищення E_e сприяє переходу до стовпчастої структури.

Рис. 6. Мікроструктура шарів алюмінію

З усіх досліджених матеріалів Cu має найбільш високе значення кореляційного коефіцієнта ($\sim 4,6 \text{ Дж}^{-1}\text{К}^{-2}$), що визначило широкий спектр отриманих структурних форм, серед яких найбільш представлені тривимірні лабіринтові шари (див. рис. 7 а, б, в) [8,9]. Лабіринтові високопоруваті шари складаються з огранованих кристалів (див. рис. 7 а), і їх утворення визначається двійкуванням та анізотропією швидкості росту кристалів у різних кристалографічних напрямках [8].

Рис. 7. Мікроструктура шарів міді

Перехід від тривимірної лабіринтової до ажурної структури конденсатів Cu відбувається одночасно зі зміною тангенціального на нормальний ріст кристалів під дією збільшення P_w від 45 до 150 Вт [8] (див. рис. 7 а, б, в). Як і у попередніх випадках, підвищення E_e сприяє переходу до проявів польової селективності з відповідним формуванням стовпчастої структури (див. рис. 7 г).

Встановлено, що механізми структуроутворення конденсатів Cu і Al за допомогою зворотних дифузійних потоків МРС (див. рис. 2 в) значною мірою залежить від маси атомів [10]. Як і у випадку використання розпилювача з пустотілим катодом, перехід від структурної до польової селективності відбувається з підвищенням потужності розряду за умови, коли $P_{Ar}=20 \text{ Па}$. При $P_w=80 \text{ Вт}$ і $T_k=300-350^\circ\text{C}$ формується тривимірна лабіринтова структура Cu у вигляді слабо зв'язаних один з одним мікрокристалів (див. рис. 8 а). Якщо не брати до уваги масштаб фрагментів, то структура конденсату практично повністю збігається зі структурами, отриманими при осадженні парів з наднизьким пересиченням. У зв'язку з цим доцільно зробити припущення, що механізми формування конденсатів у цих двох випадках подібні.

До важливих результатів, отриманих за допомогою зворотних дифузійних потоків МРС, слід віднести зародження конденсатів Al на склі у вигляді кристалів з однаковим орієнтуванням відносно підкладки (див. рис. 8 б) за умови, що $T_k=300-350^\circ\text{C}$, $P_w=40 \text{ Вт}$, а $P_{Ar}=20 \text{ Па}$. У зв'язку з цим зроблено припущення про те, однакова орієнтація визначається наявністю тангенціальної складової E_e над діелектричною поверхнею підкладки, а також реалізацією мінімальної вільної енергії розділу конденсат – підкладка. Разом з тим при подальшому нарощуванні конденсату відбувається перехід до тривимірної лабіринтової структури (див. рис. 8 в). Слід також зазначити, що при використанні слабких зворотних дифузійних потоків були отримані на склі близькі до монокристалічного стану шари Al.

Рис.8. Структура шарів Cu (а), та Al (б,в)

Як впливає з рентгенівських досліджень, фазовий склад отриманих шарів відповідає фазовому складу досліджених металів. Таким чином, використання запропонованих у роботі самоузгоджених

розпилювачів дозволяє одержувати шари з різною "архітектурою" практично будь-яких провідних, принаймні однокомпонентних матеріалів.

У **п'ятому розділі** викладені дослідження селективної конденсації сполук Ti при його стаціонарному осадженні з малими коефіцієнтами конденсації в розрідженій атмосфері повітря [11] або разом з контрольованою вуглецевою складовою [12-16]. Спочатку відзначається, що в самоузгоджених системах розпилення виконується нерівність $\beta_p \gg \beta_{mp}$ (β_p -стала швидкості реакції кристалізації на поверхні росту; β_{mp} -стала, яка визначає швидкість перенесення речовини із об'єму до поверхні росту), яка визначає необхідні умови реалізації фазової селективності. При цьому збільшення β_p можна провести згідно із законом Ареніуса $\beta_p \sim \exp(-E_r/R_\mu T)$ (E_r - енергія активації гетерогенних реакцій; R_μ - газова стала). Узагальнюючи вище викладене, можна говорити про те, що при підвищенні T_k , а також зниженні R та опроміненні поверхні росту зарядженими частками вірогідність проходження хімічних реакцій значно підсилюється.

Встановлено, що прояв фазової селективності у вигляді формування конденсатів TiO_2 можна реалізувати при розпиленні Ti за допомогою MPC в атмосфері повітря з одночасним опроміненням ростової поверхні значним потоком електронів [11].

Формування конденсатів вуглецево-титанових парів з різним ступенем пересичення і з широким спектром хімічного складу відбувалося за рахунок магнетронного розпилення складених мішеней (див. рис. 1 б) у високочистому інертному середовищі.

Розроблено математичну модель, за допомогою якої можна робити розрахунок радіального розподілу хімічного складу конденсатів системи Ti-C з урахуванням рельєфу мішені та розподілу іонного струму над її поверхнею і з використанням співвідношення [17-19]:

$$N = \iint_{t,S} 2\Gamma_N(S) \frac{h^2(h^2 + l^2 + S^2) \cos \psi - Sh(h^2 - l^2 + S^2) \sin \psi}{[(h^2 - l^2 + S^2)^2 + (2lh)^2]^{3/2}} S dS dt, \quad (2)$$

де N - кількість атомів C або Ti, осаджених на одиницю поверхні підкладки; $\Gamma_N(S)$ - радіальний розподіл швидкості розпилення атомів, який визначався експериментально на основі рельєфу, утвореного при багаточасовому розпиленні мішені; ψ - кут, що відповідає за макрорельєф мішені і утворений нормаллями до підкладки і до поверхні мішені; t - час розпилення; l , S і h - геометричні параметри, які наведені на рис. 1 б.

Встановлено, що структура й фазовий склад шарів системи Ti-C, отриманих при конденсації слабкопересичених вуглецево-титанових парів ($T_k=480^\circ\text{C}$, $P_w=5$ Вт) з концентрацією C менше 50 ат.%, практично повністю відповідають діаграмі стану системи Ti-C. Перехід хімічного складу в область спостереження евтектики $Ti_{1-x}\alpha-Ti$ з концентрацією C ~ 10 ат.% супроводжується зменшенням середніх розмірів зерен до 14 нм і розмитістю їх границь. При цьому розрахунок електроннограм та побудова відповідних перетинів зворотних ґраток підтвердили наявність раніше встановлених текстур росту $\alpha-Ti$ (див. розд. 3), а також наявність ГЦК-ґратки TiC_{1-x} з текстурою, при якій $(001)_{TiC_{1-x}} \parallel (001)_{KCl}$. Показано, що зерномежева карбідизація за умови плавного зменшення концентрації C у напрямку від межі до центра зерна стабілізує електрофізичні властивості шарів і призводить до розмитості меж зерен.

Подальше підвищення концентрації вуглецю до 27 ат.% призводить до поступового закономірного збільшення інтенсивності відбиттів від TiC_{1-x} і ослаблення дифракційних максимумів від $\alpha-Ti$. При цьому, як показали мікродифракційні дослідження, мікроструктура містить відносно великі включення $\alpha-Ti$ і посилюється розмитість дифракційних максимумів на електроннограмах, яка пояснюється наявністю напруг у міжзеренному просторі.

Встановлено, що при зростанні концентрації C в межах гомогенності сполуки TiC_{1-x} (від 35 до 50 ат.%) відбувається поступовий перехід до добре вираженого епітаксійного росту TiC [12] (див. рис. 9 а, б). Причини утворення спостережуваної в ЕМ мозаїчної структури в епітаксійному TiC (див.рис. 9 б) пояснені напругами в областях зрощення надтвердих острівців TiC, що мають досить високі модулі Юнга. Фазовий склад конденсатів системи Ti-C з концентрацією C до 80 ат.% (T_k менше 350°C) також повністю відповідає діаграмі стану системи Ti-C у випадку формування конденсатів розпиленням C і Ti відповідними двома незалежними магнетронами.

Рис. 9. Мікроструктура конденсатів TiC_{1-x} з концентрацією С 35 (а) і 50 (б) ат.%

Поряд з цим при підвищенні T_k до $400^\circ C$ та вмісту С до 65 ат.% відзначається ріст мікротвердості, а також перехід від ГЦК-гратки TiC до появи на електронограмах трьох досить інтенсивних, але розмитих ліній ОЦК-гратки з періодом $\sim 0,3$ нм (рис. 10 а, б, с). Для підтвердження структуроутворення ОЦК-гратки надалі проводилися експерименти за допомогою розпилення титановуглецевої складеної мішені, необхідна геометрія якої була розрахована за допомогою (1) і дозволяла створювати парові потоки із вмістом С $\sim 66-82$ ат.%. При цьому швидкість нарощування плівки була знижена приблизно в 60 разів (до $0,008-0,01$ нм/с), $T_k \approx 500^\circ C$, а парціальний тиск хімічно активних газів був знижений до $8 \cdot 10^{-8}$ Па. Такі екстремальні умови дозволили виділити ОЦК-фазу в чистому вигляді одночасно з істотним зниженням її дисперсності (див. рис. 10 г) і періоду гратки до $0,294$ нм [13,14]. Встановлено, що при вмісті С 82 ат.% на електронограмах з'являються лінії алмазної фази (див. рис. 10 д), а дифракційні максимуми 111 і 220 алмазної фази накладаються на дифракційні максимуми 110 і 211 ОЦК-фази, що приводить до відносного росту інтенсивностей і розмитості відповідних ліній електронограми. Подальші дослідження ОЦК-фази показали, що вона є метастабільною відносно алмазної фази. Так, під дією електронного пучка безпосередньо в ПЕМ відбувається трансформація ОЦК-фази в алмазну [13].

Рис. 10. Закономірності зміни фазоутворення конденсатів системи $Ti-C$ залежно від вмісту вуглецю: а-50 ат.%; б - 58 ат.%; в - 65 ат.%; г - 66 ат.%; д - 82 ат.%; е - 99 ат.%

Встановлено, що при використанні одного магнетрона й чисто вуглецевої мішені, а також технологічних параметрів попереднього експерименту формуються конденсати, які містять тільки алмазну фазу (див. рис. 10 е). При цьому алмазна фаза містить близько одного ат.% Ti , що пояснюється його розпиленням під час експерименту боковими магнетронами (див. рис. 1 а). Із вище наведених експериментальних результатів зроблені такі висновки [13,14]:

- а) ОЦК-фаза має хімічний склад, що приблизно відповідає сполуці TiC_2 ;
- б) утворення ОЦК-фази супроводжується підвищенням мікротвердості;
- в) метастабільність ОЦК- фази свідчить про її належність до нової фази, оскільки монокарбід титану досить високостабільний.

На підставі отриманих експериментальних даних була побудована гратка TiC_2 , зображена на рис.11. При цьому враховувалися валентність і взаємна ортогональність зв'язків С. Побудована гратка за своєю суттю є результатом впровадження в міжвузля ГЦК-гратки TiC чотирьох атомів С, а перехід від TiC_2 до алмазної фази при зниженні концентрації Ti визначається стискуванням вуглецевої підгратки до алмазної форми. Метастабільність сполуки TiC_2 відносно алмазу також підтверджує правильність побудови її кристалічної гратки, так як це можливо за умови наявності алмазної гратки в деформованому вигляді (як це й запропоновано) як підгратки TiC_2 , оскільки синтез алмазної фази під дією такого малопотужного електронного пучка практично неможливий.

Рис. 11. Будова гратки TiC_2

Зниження T_k , підвищення швидкості нарощування плівки (тобто підвищення коефіцієнтів конденсації), а також збільшення парціального тиску хімічно активних газів приводять до посилення дисперсності й графітизації. Слід також зазначити, що границі хімічного складу, у межах яких відбувається утворення TiC_2 , розмиті, а питомий опір конденсатів з алмазною фазою має досить низькі значення. Ці факти свідчать про те, що далеко не весь конденсований С бере участь в утворенні цих сполук.

Перехід до хімічного складу понад 50 ат.% приводить також до істотного зростання дисперсності конденсатів і до трансформації однорідної суцільної структури в пористі глобулярні утворення.

Встановлено, що питомий опір (ρ) і коефіцієнт Холла (R_x) епітаксійних шарів TiC в температурному інтервалі 20-140°C змінюються відповідно у межах $91,26 \cdot 10^{-8} - 92,74 \cdot 10^{-8}$ Ом·м і $2,8 \cdot 10^{-10} - 3,63 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл [13]. Поряд з цим R_x має від'ємний знак, а залежність $\rho(T)$ – металічний характер з $TK\rho = 1,35 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹.

В завершальній частині п'ятого розділу викладені результати дослідження умов селективного формування покриттів системи Ti-C, які мають високі мікротвердості. Для зниження локальних напруг між підкладкою і шаром формувалася прошарок у вигляді композиту системи Cr-C-Ti [15]. Результати дослідження мікротвердості (H_μ) залежно від технологічних умов отримання конденсатів та їх хімічних складів подані на рис. 12. Встановлено [14], що формування надтвердих шарів TiC_{1-x} методом іонного розпилення Ti і C у необхідних пропорціях в основному визначається можливістю акумуляції ростою поверхнею енергії, що виділяється на ній під дією вторинних електронів, негативних іонів, а також при фазовому переході пара- конденсат. Разом з тим при осадженні високопересичених титановуглецевих пар, тобто при виконанні нерівності $\beta_{mp} \gg \beta_p$, гомогенізація монокарбиду титану відбувається тільки при високотемпературному (~1000°C) відпалі конденсату [16].

Перевірка можливості сприяння алмазоутворенню метастабільності сполуки TiC₂ з наукової й практичної точок зору становить значний інтерес і покладена в основу досліджень, викладених в завершальному **шостому розділі**. Одночасне осадження C і Ti у необхідних пропорціях, а також

Рис. 12. Зміна мікротвердості покриттів системи Ti-C залежно від концентрації вуглецю: 1-підкладка зі скла, $T_k = 520$ °C; 2-підкладка зі скла, $T_k = 280-420$ °C; 3-підкладка з міді, $T_k = 650$ °C; 4-підкладка з міді, $T_k = 430$ °C; 5-підкладка з міді, $T_k = 350$ °C; 6-підкладка зі скла, $T_k = 400$ °C, використання складених мішеней при $h = 2S_m$

опромінення ростою поверхні потоком електронів реалізовано за допомогою двох бокових магнетронних розпилювачів Ti (див. рис. 1а) і розпилювача вуглецю на основі пустотілого катода із графіту [24] (див. рис. 1а і 2б). При цьому пустотілий катод був джерелом не тільки осаджуваного вуглецю, але й досить інтенсивного потоку вторинних електронів, які могли при відповідній потужності розряду розігріти підкладку до температур, які перевищують 800°C. Концентрацію Ti в конденсатах можна достатньо контролювано змінювати, варіюючи підведену до розпилювачів Ti потужність.

Використовуючи $P_{Ar} = 4$ Па й зменшуючи потужність розпилювачів Ti, насамперед були отримані шари, які за фазовим складом відповідали переходу від TiC до TiC₂ [20,21] (див. рис. 10 а, б, в). Подальше зниження концентрації Ti аж до декількох ат.% при збереженні інших технологічних параметрів незмінними супроводжувалося поступовим збільшенням ρ до величини $\sim 10^3$ Ом·м. При цьому зміна фазового складу відповідала закономірності, викладеній у п'ятому розділі (див. рис. 10 г, д, є). Використання більш високого тиску робочого газу ($P_{Ar} = 10$ Па), збереження потужності розпилювача C й концентрації Ti на рівні близько одного ат. % сприяли переходу до алмазоподібного стану за ознакою підвищеного значення ρ ($\sim 1,4 \cdot 10^8$ Ом·м). При цьому прозорість шарів завтовшки 0,4 мкм у видимій ділянці спектра зростала до 80%, а електронографічні дослідження свідчать про їх аморфний стан. Встановлено [20], що така закономірність зміни фізичних властивостей при підвищенні P_{Ar} обумовлена відповідним зниженням R і T_k , а збільшення потужності розпилювача C при мінімальних значеннях концентрації Ti (до одного ат.%) призводить до зриву утворення алмазоподібного стану за ознакою високих значень ρ . Разом з тим підвищення концентрації Ti до 3 ат.% при параметрах переходу від алмазоподібного до графітоподібного стану сприяє різкому збільшенню ρ (див. рис. 13), що є вагомим підтвердженням виконання титаном ролі каталізатора через утворення TiC₂. Поряд із цим подальше підвищення вмісту Ti до 8 ат.% приводить до зниження ρ на десять порядків (див. рис. 13) і до майже повної втрати прозорості шарів. Аналіз фазового стану конденсатів останньої серії свідчить про наявність у них високодисперсної алмазної фази (див. рис. 14) і TiC₂, причому в міру зниження концентрації Ti до 3 ат.% відбувається закономірне посилення відбиттів від алмазної фази. Викладена модель переходу TiC₂ → алмаз базується на стимульованому потоком електронів розпаді TiC₂ і дифузії

Рис.13. Залежність ρ від вмісту Ti ($P_w=210$ Вт, $P_{Ar}=10$ Па, $T_k=250-380^\circ\text{C}$)

Ti на межу зерен і поверхню конденсату. В подальшому відповідні вакансії закриваються шляхом стискання вуглецевої підґратки до алмазної форми. Деякою мірою такі процеси підтверджуються відповідною появою на мікроструктурах контрасту у вигляді більш світлих смуг і плям, які, найбільш ймовірно, містять підвищені концентрації Ti (рис. 14). Затемнені ділянки цієї мікроструктури швидше за все являють собою вкраплення алмазної фази, що більш ефективно розсіює електрони. За допомогою комбінаційного розсіювання встановлена наявність достатньо чітких максимумів при $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$ [20] (див. рис. 14), що також свідчить про наявність алмазної фази. Разом з тим мікротвердість алмазоподібних плівок має значення $150-200 \text{ кГ/мм}^2$, що свідчить про специфічний структурний стан, при якому надтверді нанофрагменти речовини слабо зв'язані один з одним.

У другій частині шостого розділу вивчені селективні процеси при формуванні конденсатів системи Ti-C на межі поділу плазма-титанова підкладка [22]. Одержання конденсату у вигляді системи Ti-C відбувалося безпосередньо усередині пустотілого графітового катода у середовищі високоочищеного Ar, тиск якого становив 20 Па. При цьому використовувався спрощений варіант пристрою, поданого на рис. 2 а. Завдяки дії плазми на поверхню росту в пустотілому катоді виконувалися умови з наднизькими (~ 0.01) коефіцієнтами конденсації. При цьому формувалися концентраційні профілі зі зміною вуглецевої складової від 0 до майже 100 ат.%. Мікроструктура конденсатів і аналіз їх хімічного складу досліджувалися за допомогою РЕМ, укомплектованого енергодисперсним рентгенівським аналізатором, що дозволяв визначати елементний склад на локальній ділянці діаметром 1 мкм із похибкою 4%. Основна серія експериментів будувалася на поступовому зменшенні розмірів титанових підкладок, що за умови незмінності всіх інших технологічних параметрів підвищувало кількість вуглецевої складової в плазмі. На основі

Рис.14. Структура і спектр комбінаційного розсіювання на конденсатах, вирощених на Si

рентгенофазового аналізу встановлено, що отримані за цих умов конденсати в основному складаються із TiC_{1-x} і графіту. Разом з тим, використовуючи такий підхід, були виявлені умови, за яких на певному етапі формування конденсатів відбувалося локальне зародження діелектричних включень. При цьому швидкість росту включень перевищувала швидкість росту іншої частини конденсату, і їх зародження найбільш часто відбувалося на карбідних волоконках або при концентрації $C \sim 70$ ат.%. (див. рис. 15 а, б). Поряд з цим діелектричні включення найчастіше мають монокристалічну структуру (див. рис. 15 в), а заокругленість граней, що виступають, є наслідком повторного розпилення. При цьому вміст у них C сягає майже 100 ат.%, а темне тло в околі цього самого кристала, що проявляється при малих збільшеннях РЕМ- досліджень (див. рис. 15 г), переконливо свідчить про їх діелектричні властивості.

В окремих випадках ріст діелектричних включень супроводжувався появою слабких рентгенівських дифракційних максимумів, які відповідають міжплощинним відстаням $0,205 \text{ нм}$, тобто відбиттям 111 алмазу. Підбиваючи підсумки вищезазначеного, зроблений висновок про те, що діелектричні включення найбільш ймовірно належать алмазній фазі. Оскільки при рентгенівських дослідженнях відбиття від TiC_2 не виявлені, найбільш ймовірно перехід $\text{TiC} \rightarrow \text{TiC}_2 \rightarrow$ алмаз відбувається у межах декількох моноатомних шарів. Разом з тим при утворенні діелектричних включень екіпотенціальність ростової поверхні порушується, а набуття ними позитивного заряду іонів може не тільки знизити локальну напруженість електричного поля, але й змінити її спрямованість. Отже, можна цілком обґрунтовано вважати, що випереджальний ріст алмазних включень відбувається в основному при осадженні ослабленого потоку нейтральних атомів, а також за рахунок знижених коефіцієнтів конденсації та значно більших значень енергій σ -зв'язків алмазу в порівнянні з енергіями π -зв'язків графіту.

На основі рентгенівських досліджень встановлено, що, крім діелектричних кристалів, досить часто конденсати містять скупчення

β -карбіну. При цьому, як впливає з наведених мікроструктур (див. рис.15. д, е), β -карбін більш інтенсивно утворюється за механізмом польової селективності.

Рис. 15. Зародження (а) і ріст алмазних кристалів (б, в, г) та β -карбіну на полірованих (д) і шорсткій (е) поверхнях

Показано [22], що просторово розподілена селективність росту різних алотропів вуглецю спостерігається в досить вузькому інтервалі технологічних параметрів. При цьому до найважливіших технологічних умов можливого одержання мікроалмазів варто віднести абсолютну стабільність і безперервність селективної конденсації, а також $T_k \sim 1050-1140^\circ\text{C}$.

ВИСНОВКИ

1. Опромінення поверхні росту конденсатів частками з енергіями, що не перевищують граничну енергію розпилення сконденсованого матеріалу, наближує систему пара-конденсат до фазової рівноваги, яка є необхідною передумовою проявів фазової селективності та просторово розподіленого росту конденсату.
2. Створений новий клас іонних розпилювачів із самоузгодженою зміною осаджуваних потоків і потоків заряджених часток, що діють на поверхню росту, яка визначає стаціонарність конденсації, наявність локальних флуктуацій пересичення безпосередньо над поверхнею росту, а також умови наближення до стимульованої фазової рівноваги в широкому спектрі підведених до розпилювача потужностей.
3. Створена математична модель для розрахунку радіальних розподілів хімічного складу і товщини конденсатів, яка враховує усі геометричні характеристики магнетронної розпилювальної системи із складеними мішенями, а також розподіл потоку іонів над поверхнею розпилення.
4. Механізми структуроутворення шарів у процесі стаціонарної конденсації за умов стимульованого наближення до фазової рівноваги в системі пара-конденсат в основному визначаються відсутністю багатоатомних критичних зародків і ростової коалесценції, причому установаження адатомом з ростовою поверхнею досить міцних хімічних зв'язків залежить від локального структурно-фазового стану ростової поверхні, що визначає просторово розподілені структурну й фазову селективності.
5. Встановлено, що на початковому етапі високотемпературного ($T_k \sim 450^\circ\text{C}$) осадження на відколи (001) KCl і NaCl надслабких потоків іонно-розпиленних атомів Cr, Ti або Al, а також при використанні як робочого газу високочистого Ar при понижених тисках (~ 1 Па) формується стійка до кристалізації аморфна фаза, стабілізація якої підсилюється наявністю на поверхні підкладки адсорбованого шару домішок, підвищеною енергією зв'язку адатом-домішка, докритичною товщиною, а також збільшенням енергії атомів, що конденсуються. Перехід аморфна фаза \rightarrow кристал в основному визначається підвищенням процесів самодифузії при нарощуванні конденсату до критичної товщини $\sim 2-5$ нм, а також супроводжується дифузійними процесами в напрямку аморфна фаза \rightarrow кристал.
6. Формування статистично однорідних моношарів слабо зв'язаних один з одним об'ємних нанокристалів Cr, Ti, Cu або Al визначається наближенням до стимульованої фазової рівноваги системи пара-конденсат і підвищеними тисками (~ 10 Па) високочистого робочого газу, що за умов Фольмера-Вебера і виконання правила Кюрі-Вульфа стимулює формування зародків з об'ємною рівноважною формою на активних центрах підкладки. Зрив просторово розподіленого росту відбувається за умов підвищення швидкості нарощування або зниження температури осадження і супроводжується, як правило, переходом до епітаксійного росту.
7. Одержання тривимірних лабіринтових наноструктур Cr, Ti, Cu або Al за умов осадження надслабких парових потоків і опромінення поверхні росту потоком вторинних електронів визначається анізотропією швидкості росту кристалів у різних кристалографічних напрямках, а також зародженням на границях зрощення об'ємних кристалів базового моношару нових довільно орієнтованих кристалів з об'ємною рівноважною формою.

8. При малих коефіцієнтах конденсації ($\sim 0.01-0.07$) металів або вуглецю в умовах дії на поверхню росту слабкоенергетичних ($< 10-20$ эВ) іонів перехід до формування тривимірних лабіринтових шарів відбувається із зменшенням напруженості електричного поля над поверхнею росту і підвищенні тиску робочого газу до $15-20$ Па, причому для Cu, Al, Ni, Ta і C відповідна зміна кореляційного коефіцієнта α від 4.6 до 0.015 Дж⁻¹ °С⁻² підвищує температуру такого переходу від 120 до 1600 °С.

9. При знижених коефіцієнтах конденсації вуглецю в умовах розкладу ацетону всередині пустотілого катода зміна польової селективності на формування надпоруватих структур збігається із зміною фазової селективності у вигляді відповідного переходу від формування шарів графіту до структуроутворення шарів чаоїту.

10. Типовий прояв польової селективності визначається флуктуаціями напруженості електричного поля над поверхнею росту і спостерігається у вигляді формування стовпчастих структур або в утворенні окремих виступаючих над поверхнею росту частин конденсату, як правило, у вигляді монокристалів.

11. Наближення до фазової рівноваги системи вуглецево-титанова пара-конденсат з відповідним співвідношенням складових і умови гранично низьких парціальних тисків ($\sim 8 \cdot 10^{-8}$ Па) залишкових хімічно активних газів визначають утворення нового бікарбиду й алмазної фази у вигляді глобулярних за формою структур, причому нова сполука TiC₂ є метастабільною щодо алмазу й утворюється при впровадженні в окремі міжвузля ГЦК-ґратки TiC атомів вуглецю.

12. Осадження вуглецю в високочистому інертному середовищі і одночасне введення в конденсат незначної кількості титану ($1-3$ ат.%), а також інтенсивне опромінення поверхні росту потоком електронів приводять до утворення шарів у вигляді слабкозв'язаних один з одним нанокристалів алмазу, які є наслідком переходу TiC₂ \rightarrow алмаз.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ АВТОРА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н. Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – №3. – С. 123-126.

2. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н., Павлов А.В. Механизмы роста и структура пленок Ti, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе // ФММ. – 1999. – Т.88, №5. – С. 72-77.

3. Перекрестов В.И., Хворост В.А., Кравченко С.Н. Механизмы зарождения и структура конденсатов слабопересыщенных паров Cr // Вестник СумГУ. Серия Физика, математика, механика. – 2002. – №5(38)-6(39). – С. 72-79.

4. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. Проявление селективных процессов при неравновесной стационарной конденсации Cr // Вестник СумГУ. Серия Физика, математика, механика. – 2004. – №10(69). – С. 35-40.

5. Перекрестов В.И., Коропов А.В., Кравченко С.Н. Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров алюминия // ФТТ. – 2002. – Т.44, №6. – С. 1131-1136.

6. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А., Кравченко С.Н. Закономерности структурообразования конденсатов слабопересыщенных паров Cu, Ti, Al и Cr // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – Т.25, №6. – С. 725-735.

7. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. Проявление селективных процессов при формировании слоев Ni, Al, Ta и C в условиях крайне неравновесной конденсации // Вестник СумГУ. Серия Физика, математика, механика. – 2004. – №8(67). – С. 31-48.

8. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. Проявление пространственно распределенной селективности при конденсации меди в крайне неравновесных условиях // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – Т.27, №2. – С. 265-274.

9. Перекрестов В.И. Получение высокопористых структур металлов в условиях стационарной неравновесной конденсации // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т.39, № 19. – С.41-46.

10. Перекрестов В.І., Космінська Ю.О., Корнющенко Г.С. Прояв селективних процесів в умовах нерівноважної стаціонарної конденсації Cu та Al // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, №3. – С. 398-402.
11. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. Селективная конденсация соединений Ti при его ионном распылении в разреженной атмосфере воздуха // Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – Т.26, №3. – С. 313-324.
12. Perekrestov V.I., Kosminska Yu.O. Phase composition and structure of condensates of low supersaturated Ti-C vapors // Ukr. J. Phys. – 2004. – Vol.49, №3. – P. 261-266.
13. Перекрестов В.И., Павлов А.В. Фазовый состав пленок системы Ti-C, полученных при технологических условиях алмазообразования и содержания углерода свыше 50 ат.% // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т.73, №1. – С. 17-20.
14. Перекрестов В.И., Павлов А.В., Косминская Ю.А. Фазовый состав, структура, а также некоторые физико-механические характеристики слоев системы Ti-C // Вестник СумГУ. Серия Физика, математика, механика. – 2002. – №13(46). – С. 140-150.
15. Перекрестов В.И., Павлов А.В. Формирование многослойного разгрузочного композита на границе раздела натрий-кальциевое стекло – Ti-C при ионном распылении составной мишени из Cr, C и Ti // Сверхтвердые материалы. – 2002.– №3.– С. 58-63.
16. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н., Павлов А.В. Структура и термоэлектронная эмиссия пленок системы Ti-C // ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 1999. – №2(10). – С. 82-84.
17. Перекрестов В.И., Хворост В.А., Павлов А.В. Расчет радиального распределения толщины пленки, осажденной при магнетронном распылении дисковой мишени с выработанным рельефом поверхности // Поверхность. – 2001. – №11. – С. 30-32.
18. Перекрестов В.И., Хворост В.А., Павлов А.В. Расчет радиального распределения химического состава покрытий системы Ti-C, осажденных при магнетронном распылении составной мишени // Сверхтвердые материалы. – 2000. – №5. – С. 10-15.
19. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. Некоторые особенности формирования покрытий на внутренней поверхности трубы при ионном распылении стержней // Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – Т.26, №4. – С. 497-508.
20. Perekrestov V.I., Kosminskaya Yu.A., Yanchuk I.B. Some regularities of diamond phase formation at nonequilibrium transition process of C vapors with low Ti concentration into condensed state // Functional materials. – 2004. – Vol.11, №2. – P. 284-289.
21. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А., Корнющенко А.С. О возможности образования алмазной фазы в процессе перехода паров углерода в конденсированное состояние и облучения ростовой поверхности интенсивным потоком электронов // Вестник СумГУ. Серия Физика, математика, механика. – 2005. – №4(76). – С. 87-92.
22. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. Фазовая и морфологическая неоднородности конденсатов системы Ti-C, полученных на границе раздела плазма-титановая подложка // Письма в ЖЭТФ. – 2003. – Т.78, № 4. – С. 258-264.
23. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 57940A UA, МКЛ 7 C23C14/35 / В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська (Україна) – №2001107033; Заявл. 16.10.2001; Опубл. 15.07.2003, Бюл. №7.–1 с.
24. Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 69974 UA, МКЛ 7 C23C14/35 / В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська (Україна) – №20031211885; Заявл. 18.12.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9. – 1 с.
25. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 69723 UA, МКЛ 7 C23C14/35 / В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська (Україна) – № 20031110641; Заявл. 25.11.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9. – 1 с.
26. Термоіонний розпилювальний пристрій: Патент на винахід. 56837A UA, МКИ 7 C23C14/35 / В.І.Перекрестов, В.А.Хворост, Ю.О.Космінська (Україна) – № 2002097718; Заявл. 27.09.2002; Опубл. 15.05.2003, Бюл. №5. – 1 с.

27. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 57952A UA, МКЛ 7 C23C14/35 / В.І.Перекрестов, О.Д.Погребняк, Ю.О.Космінська (Україна) – №2002010166; Заявл. 04.01.2002; Опубл. 15.07.2003. Бюл. №7.–1 с.

28. Магнитная система магнетронного распылительного устройства: А.С. 33751A UA, МКИ⁶ 7H01J25/55, C23 C 14/35, / В.И. Перекрестов, А.В. Павлов, С.Н. Кравченко (Украина)– №99031772; Заявл.30.03.99; Опубл.15.02.01, Бюл.№1. – 1 с.

29. Перекрестов В.И., Хворост В.А., Кравченко С.Н. Механизм образования аморфной фазы на этапе зарождения пленок Cr, полученных методом ионного распыления // Материалы 12-го Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике". – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001. – С. 172-176.

30. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А., Кравченко В.И. Структурообразование тонких пленок, полученных при конденсации слабопересыщенных паров металлов // Матеріали ІХ Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ: Місто НВ, 2003. – Т.1С.56-57.

31. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А., Ушатов А.А. Моделирование концентрационного профиля и толщины осажденного слоя при ионном распылении стержней // Proceedings of the International Conference "Dynamical System Modelling and Stability Investigation". – К. 2003. – С.227.

32. Космінська Ю.О., Перекрестов В.І. Селективні процеси при формуванні шарів Ni, Al, Ta і С в умовах нерівноважної конденсації // Збірник тез Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2004". – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І.Франка, 2004. – С.151-152.

33. Перекрестов В.И., Хворост В.А., Павлов А.В. Структура, фазовый состав и механические свойства покрытий системы Ti-C, полученных методом распыления составляющих компонент // Матеріали VIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ: Плай, 2001. – С. 182-183.

34. Perekrestov V.I., Pogrebniak A.D., Pavlov A.V. Structure formation of films Ti-C under ion sputtering of composite target // Proceedings of the IV International Conference "Modification of Properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams". – Феодосія, 2001. – С. 56.

35. Перекрестов В.И., Павлов А.В., Кравченко С.Н. Расчет распределения толщины пленки, осажденной при ионном распылении мишени с выработанным рельефом // Proceedings of the Third International Conference "Modification of Properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams". – Суми: Різоцентр СумДУ, 1999. – С.78.

36. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н., Павлов А.В. Влияние процессов диффузии на начальный этап роста и структуру пленок Ti, полученных методом ионного распыления // Proceedings of the Third International Conference "Modification of Properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams". – Суми: Різоцентр СумДУ, 1999. – С. 59.

37. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н., Павлов А.В. Термоэлектронная эмиссия пленок системы Ti-C // Proceedings of the Third International Conference "Modification of Properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams". – Суми: Різоцентр СумДУ, 1999. – С. 60.

38. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. Селективні процеси стаціонарної нерівноважної конденсації // Фізика і технологія тонких плівок. Матеріали ювілейної Х Міжнародної конференції. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2005. – Т.2. – С. 39-40.

Перекрестов В.І. Селективні процеси при знижених коефіцієнтах конденсації.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07-фізика твердого тіла. – Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України.- Харків, 2006.

Дисертація присвячена вивченню і систематизації механізмів структуроутворення конденсатів в умовах прояву фазової і просторово розподіленої селективностей, залежних від хімічного складу пар, що осаджуються, і наближення до фазової рівноваги в системі пара-конденсат.

Створено новий клас іонних розпилювачів, за допомогою яких можна наносити покриття на плоскі поверхні і внутрішні поверхні труб при знижених коефіцієнтах конденсації.

Визначені закономірності прояву селективних процесів при стаціонарному осадженні слабкопересичених парів Ti, Cr, Cu і Al у високочистому інертному середовищі, а також закономірності проявів фазової та просторово розподіленої селективностей за умов стаціонарного осадження металів та вуглецю за допомогою самоузгоджених розпилювальних систем усередині пустотілого катода, що визначає формування різних за "архітектурою" нано- і мікроструктур та росту мікрочастин різних алотропів вуглецю. Встановлені закономірності прояву фазової селективності при формуванні шарів системи Ti-C.

Ключові слова: структурна селективність, фазова селективність, коефіцієнт конденсації, магнетронне розпилення, метали, вуглець, карбід титану, епітаксія, наноструктура, електронна мікроскопія.

Перекрестов В. И. Селективные процессы при сниженных коэффициентах конденсации.

–Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07-физика твердого тела. – Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины.- Харьков, 2006.

Диссертация посвящена изучению и систематизации механизмов структурообразования конденсатов в условиях проявления фазовой и пространственно распределенной селективностей, зависящих от химического состава осаждаемых паров и условий конденсации с малыми коэффициентами.

Создан новый класс ионных самосогласованных распылителей, при помощи которых можно наносить слои на плоские поверхности с различной степенью близости к фазовому равновесию в системе пар- конденсат.

Разработана математическая модель, позволяющая производить расчеты распределения толщины и химического состава слоев на подложках в зависимости от распределения ионного пучка над поверхностью составной мишени и геометрических характеристик распылительных систем на базе магнетронного распылителя с кольцевой зоной эрозии.

Экспериментально установлено, что зарождение на ростовой поверхности с малой плотностью кристаллических зародышей, дальнейший объемный рост которых определяется исключительно диффузионной коалесценцией, а также равновероятным поступлением паров на различные грани равновесных по форме нанокристаллов, определяет формирование статистически однородных монослоев слабо связанных друг с другом нанокристаллов Cr, Ti, Cu или Al, переходящих в трехмерные лабиринтные слои.

При стационарной конденсации металлов с малыми коэффициентами при помощи самосогласованных распылительных систем проявление структурной селективности в виде формирования трехмерных лабиринтных слоев усиливается с уменьшением напряженности электрического поля над ростовой поверхностью, а также при более эффективном объемном диффузионном поле и повышении температуры конденсации, а наиболее типичное проявление полевой селективности наблюдается в виде формирования столбчатых структур или в образовании отдельных, выступающих над ростовой поверхностью частей конденсата, как правило, имеющих монокристаллическое строение.

При осаждении слабопересыщенных титаноуглеродных паров с соответствующим соотношением составляющих и в условиях предельно низких парциальных давлений ($\sim 8 \cdot 10^{-8}$ Па) остаточных химически активных газов происходит образование нового бикарбида и алмазной фазы в виде глобулярных за формой структур, причем новое соединение в виде TiC₂ является метастабильным по отношению к алмазу и образуется при внедрении в отдельные междоузлия ГЦК-решетки TiC атомов углерода.

Эффективность процессов карбидизации и соответствующее формирование сверхтвердых слоев TiC_{1-x} при ионном распылении C и Ti в необходимых пропорциях в основном определяется аккумуляцией ростовой поверхностью энергии, которая выделяется на ней под действием вторичных электронов, отрицательных ионов, высокоэнергетических атомов, а также при фазовом переходе пар-конденсат.

Снижение коэффициента конденсации при переходе паров Ti в конденсированное состояние путем дополнительной ионизации распыленного вещества при помощи полого катода, а также использование в качестве рабочего газа разреженной атмосферы воздуха существенно повышают проявление фазовой селективности в виде формирования слоев рутила или анатаза.

Использование стационарного осаждения C внутри полого катода на подложки из Ti, а также переход $TiC_2 \rightarrow$ алмаз способствовали совмещению фазовой и пространственно распределенной селективностей в виде формирования отдельных микрокристаллов алмазов и других аллотропов C.

Осаждение C в высокочистой инертной среде и одновременное введение в конденсат незначительного количества Ti (~3 ат.%), а также интенсивное облучение ростовой поверхности потоком электронов приводят к образованию слоев в виде слабо связанных друг с другом нанокристаллов алмаза.

Изменяя условия перехода C в конденсированное состояние внутри полого катода путем варьирования геометрических характеристик распылительной системы, реализованы фазовые селективности в виде формирования слоев графита, чаоита или β -карбина, которые, в свою очередь, имеют различную "архитектуру".

Ключевые слова: структурная селективность, фазовая селективность, коэффициент конденсации, магнетронное распыление, металлы, углерод, карбид титана, эпитаксия, наноструктура, электронная микроскопия.

Perekrestov V.I. Selective processes at decreased condensation coefficient. – *Manuscript*

Thesis for a Doctor's degree in technical/engineering sciences, speciality 01.04.07 – solid-state physics. – Institute of Electrophysics and Radiotechnology, NAS of Ukraine.- Kharkiv, 2006.

The thesis is devoted to analysis and systematization of mechanisms of the condensates structure formation under conditions of phase and spatially distributed selectivities appearance, the selectivities being depending on the deposited vapor chemical composition and the level of kinetic nonequilibrium of the stationary process of their transfer to condensed state.

The new kind of ionic sputterers is developed. Using them it is possible to deposit coverings onto flat surfaces and internal pipe surfaces under different levels of kinetic nonequilibrium of substance transfer to condensed state.

The regularities of selective processes appearance at stationary deposition of weakly supersaturated Ti, Cr, Cu, and Al vapors in high-purity inert environment are determined. The regularities of appearance of phase and spatially distributed selectivities under conditions of metals and carbon stationary kinetically super-nonequilibrium condensation with self-consistent sputtering systems inside hollow cathode are also fixed, the selectivities appearance leading to various "architecture" nano- and microstructures formation as well as to different carbon allotropes microcrystal growth. The regularities of phase selectivity appearance at Ti-C system layers formation are determined.

Key words: structural selectivity, phase selectivity, nonequilibrium condensation, magnetron sputtering, metals, carbon, titanium carbide, epitaxy, nanostructure, electron microscopy.

Підписано до друку 03.04.06.
Наклад 130 прим.
Замовлення № 224

Папір офс. Друк офс.
Формат 60х90/16Обл.-вид. арк. 1,6.
Ум. друк. арк. 1,9.

Видавництво СумДУ. Свідотцтво ДК № 2365 від 08.12.2005 р.
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.
Друкарня СумДУ. 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.